




# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**


**Anmeldenummer:** 84108131.8


**Int. Cl.:** C 07 D 263/44



**Anmeldetag:** 11.07.84


**Priorität:** 16.07.83 DE 3325734



**Veröffentlichungstag der Anmeldung:**  
 23.01.85 Patentblatt 85/4



**Benannte Vertragsstaaten:**  
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

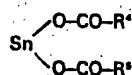
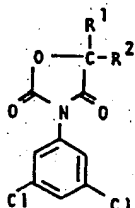

**Anmelder:** BASF Aktiengesellschaft  
 Carl-Bosch-Strasse 38  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)


**Erfinder:** Zanker, Fritz, Dr.  
 Denkstrasse 27  
 D-6520 Worms 1(DE)


**Erfinder:** Ohlinger, Rainer, Dr.  
 Ziegelhauer Landstrasse 31  
 D-6900 Heidelberg(DE)


**Verfahren zur Herstellung von N-(3,5-Dichlorphenyl)-oxazolidin-2,4-dionen.**


**Verfahren zur Herstellung von N-(3,5-Dichlorphenyl)-oxazolidin-2,4-dionen der Formel**

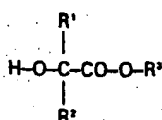


in der R\* und R\* gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkylrest, einen Alkenylrest, einen gegebenenfalls alkylierten Cycloalkylrest, Benzyl oder einen Phenylrest bedeuten oder R\* und R\* zusammen -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH- oder o-Phenylen bedeuten, bei Temperaturen zwischen 0 und 110°C umgesetzt, in Gegenwart von Alkoholen der Formel

R\* - OH

in der R\* einen Alkylrest, Hydroxy-ethyl oder einen Cyclohexylrest bedeutet und basischen Verbindungen erwärmt, bei Temperaturen zwischen -30 und +90°C die aus der Reaktionsmischung ausgefallenen N-(3,5-Dichlorphenyl)-oxazolidin-2,4-dione durch Filtration abtrennt, und aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser zusätzliche Mengen an N-(3,5-Dichlorphenyl)-oxazolidin-2,4-dionen ausfällt und diese bei Temperaturen zwischen -10 und +60°C von der wäßrigen Flüssigkeit abtrennt.

in der R' Halogenalkenyl oder Alkenyl, Chlormethyl, CN, CO-O-Alkyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl und R\* Halogenalkenyl, Alkenyl, Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man 3,5-Dichlorphenyl-isocyanat mit Glykolsäureestern der Formel



in der R' und R' die obige Bedeutung haben und R\* ein Alkylrest oder ein Cyclohexylrest bedeutet, in Gegenwart von Zinn(II)salzen der Formel

Bei Raumtemperatur flüssige, lagerstabile, wärmeaktivierbare Stoffgemische aus Polyolen und/oder Polyaminen und Polyisocyanaten für Polyurethan-Haftkleber

05 Die Erfindung betrifft bei Raumtemperatur flüssige, selbstvernetzende Haftklebemassen aus Polyisocyanaten und mit Isocyanaten reaktionsfähigen Stoffen, wobei die Isocyanate an der Oberfläche deaktiviert sind und die innere Phase eine Dispersion bildet.

10 Haftkleber werden in steigender Menge zur Herstellung selbstklebender Artikel, wie Etiketten, Klebebänder und Dekor- oder Schutzfolien, eingesetzt.

Die hierfür verwendeten Haftklebemassen müssen bestimmte Eigenschaften  
15 haben: Neben einer guten Oberflächenklebrigkeit soll die Beschichtung eine möglichst hohe Kohäsion sowie eine gute Adhäsion zu Substraten wie Metall, Glas, Papier, Pappe, Kunststoffen, wie Polyethylen, Polypropylen, Polyester und Polyvinylchlorid aufweisen. Eine gute Beständigkeit  
20 gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit, ferner eine gute Oberflächenklebrigkeit auch bei tiefen Temperaturen bis etwa 0°C und eine auch bei erhöhter Temperatur bis etwa 50°C befriedigende Kohäsion der Beschichtung sind wichtige Kriterien für Haftkleber.

Haftkleber werden bisher als wäßrige Dispersionen, als Lösungen bzw.  
25 nichtwäßrige Dispersionen, als Schmelzhaftkleber oder als mit energiereicher Strahlung vernetzende Haftklebemassen angeboten. Dispersionen und Lösungen haben den Nachteil, daß große Mengen Lösungs- bzw. Dispergiermittel notwendig sind, die nach dem Auftragen verdampft werden müssen.

30 Die Verwendung organischer Lösungsmittel macht kostspielige Lösemittelrückgewinnungsanlagen erforderlich. Schmelzhaftkleber müssen bei verhältnismäßig hohen Temperaturen geschmolzen und aufgetragen werden, dafür sind, ebenso wie für die strahlungshärtende Systeme, relativ komplizierte und teure Apparate notwendig.

35

Es ist prinzipiell bekannt, Polyurethane als Haftklebemassen einzusetzen, z.B. aus den DE-OSen 1 904 102, 2 002 457, 2 340 040 und 2 328 430. Dabei werden Polyole und thermoplastische, klebrigmachende Harze mit Polyisocyanaten als Vernetzer zur Reaktion gebracht. Nachteilig ist die geringe  
40 Lagerstabilität der fertigen Gemische. Sie beträgt in der Regel nur wenige Stunden. Weitere Nachteile sind die Notwendigkeit getrennter Zubereitung und Lagerung, Schwierigkeiten beim genauen Dosieren und guten

Aus der DE-OS 31 12 054 sind schließlich über 3 Monate lagerstabile, hitzehärtbare, flüssige bis pastenförmige Einkomponenten-Polyurethan-Systeme für harte, abriebfeste Überzüge, speziell für den Automobilunterbodenschutz bekannt, bei denen die Polyisocyanate in Form diskreter  
05 Teilchen, die an ihrer Oberfläche desaktiviert sind, im Polyol dispergiert vorliegen. Die Desaktivierung soll sich auf 0,5 bis 20 Äquivalentprozent der insgesamt vorhandenen Polyisocyanatgruppen erstrecken und kann z.B. mit Wasser oder Aminen erfolgen. Wenngleich diese Einkomponenten-Polyurethansysteme für Verklebungen in Frage kommen, so sind sie doch  
10 nicht als Haftkleber geeignet, da sie zu harten, tackfreien Polyurethanen härten.

Gegenstand der Erfindung sind bei Raumtemperatur flüssige, lagerstabile, wärmeaktivierbare Stoffgemische aus

15

(A) Polyolen und/oder Polyaminen, wobei die Komponente (A) bei Raumtemperatur eine Viskosität unter 100 Pas aufweist, die OH-Zahl kleiner ist als 112 und die mittlere Funktionalität der Einsatzstoffe zwischen 1,1 und 6 liegt, und

20

(B) Polyisocyanaten, die in (A) dispergiert vorliegen und durch eine phasentrennende Desaktivierung an der Oberfläche der dispergierten Teilchen gegen (A) stabilisiert sind, in solcher Menge, daß 0,1 bis 2 Äquivalente des insgesamt in dem Polyisocyanat vorhandenen Isocyanats auf ein Äquivalent Hydroxyl- bzw. Aminogruppen der Komponente (A) entfallen.

25

Zusätzlich können die Stoffgemische Polyole und/oder Polyamine mit Äquivalentgewichten von 800 bis 20 000, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen  
30 enthaltende Vinyl-, Acrylester- oder Dien-Polymerisate, mit Isocyanaten reaktive oder nicht reaktive Harze sowie Verbindungen, die die Wärmeaktivierung beschleunigen, enthalten.

Die neuen Stoffmischungen enthalten das Polyisocyanat in Form von diskreten  
35 Teilchen mit Teilchendurchmessern zwischen 0,01 und 250µm in der Komponente A dispergiert, mit der Maßgabe, daß diese Teilchen an ihrer Oberfläche desaktiviert sind und das System dadurch stabil gehalten wird. Für die Desaktivierung wird im allgemeinen nur ein relativ geringer Teil der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen, nämlich 0,01 - 20 Äquivalent-  
40 prozent, verbraucht und die Vernetzung des Systems wird im wesentlichen durch die dann noch vorhandenen freien Isocyanatgruppen bewirkt.

Bei der Wärmeaktivierung wird die Phasentrennung durch Löse- oder Schmelzvorgänge aufgehoben, so daß die Vernetzung stattfinden kann. Zur Modifizierung der für die Verarbeitung und Anwendung wichtigen Eigenschaften sind gegebenenfalls Zusätze von Schutzkolloiden, Katalysatoren, untergeordneten Mengen indifferenten und reaktiven Löse- und/oder Verdünnungsmitteln, Viskositätsreglern, Thixotropierungsmitteln, den Reaktionsverlauf sowie den Aufbau der bei der Reaktion zu bildenden Polyurethane steuern, in der Polyurethanchemie an sich bekannten Zusätzen, wie Kettenabbrechern, Kettenverlängerern, Vernetzern, Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, löslichen Farbstoffen, Tackifiern, Lichtstabilisatoren, Alterungsschutzmitteln und/oder Geruchsstoffen zweckmäßig.

Bei der Herstellung der Stoffmischungen wird das Polyisocyanat vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb 60°C dispergiert und das Desaktivierungsmittel entweder schon der flüssigen Phase zugesetzt oder der Dispersion des Polyisocyanats im Polyol zumindest teilweise nachträglich zugefügt.

Bei der Herstellung der neuen Stoffgemische ist es von Vorteil, die Desaktivierung der Polyisocyanatteilchen in einem separaten Verfahrensschritt vor der Dispergierung vorzunehmen und die so stabilisierten Polyisocyanate in den übrigen Bestandteilen zu dispergieren. Die oben angegebenen Zusätze können dabei ganz oder in Teilen den Ansätzen vor oder nach der Dispergierung zugefügt werden. Die Reihenfolge des Zusammengebens der Bestandteile der Haftkleber ist nicht kritisch und wird meist durch fertigungstechnische Gegebenheiten beeinflusst.

Die Komponente (A) der neuen Stoffmischungen besteht aus im allgemeinen bei Raumtemperatur flüssigen Polyolen und/oder Polyaminen, deren Viskosität bei Raumtemperatur unter 100 Pas, deren OH-Zahl unter 112 und deren mittlere Funktionalität zwischen 1,1 und 6 liegt. Sie können z.B. aus der Gruppe Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyamide, Polyetherurethane, Polyetherester, Polyesterurethane gewählt werden. Bevorzugt verwendet man Polyole mit Ether-, Ester- und/oder Urethangruppen, insbesondere Di- und Triole mit Äquivalentgewichten über 1000. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, zum Überwiegenden Teil, d.h. etwa mehr als 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 90 Gew.-% Di- und/oder Triole mit Äquivalentgewichten über 1000 und zusätzlich noch bis zu etwa 20 Gew.-%, bevorzugt unter 10 Gew.-% niedermolekulare Di- und/oder Polyole zu verwenden.

40

Polyole bzw. Polyolgemische mit OH-Zahlen über 112 führen zu Stoffmischungen, deren Tack für eine Verwendung als Haftkleber praktisch nicht ausreicht. Ebenso richtet sich der Anteil an niedermolekularen Di- oder

BEST AVAILABLE COPY

Polyolen nach deren Äquivalentgewicht. Verwendet man Polyole mit sehr geringen Äquivalentgewichten, wie Ethylen- oder Propylenglykol, Butandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit oder auch Wasser, so ist nur mit entsprechend den Äquivalentgewichten  
05 kleinen Anteilen ein Haftkleber herstellbar, da sonst die Härte der Produkte nach der Wärmeaktivierung zu groß und die Oberflächenklebrigkeit zu gering wird. Ferner ist es möglich, in gewissem Umfang, d.h. bis etwa 30 Äquivalentprozent, monofunktionelle Verbindungen mitzuverwenden. In der Regel ist dies jedoch nicht notwendig. Bevorzugt setzt man Polyole  
10 bzw. Polyolgemische einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 4, insbesondere von 1,5 bis 3 ein.

Vorzugsweise weist die Komponente (A) eine Viskosität von nur bis 20 Pas auf. Bei Viskositäten oberhalb 100 Pas ist es schwierig, eine gleichmäßige  
15 Beschichtung zu erzielen. Es ist auch möglich, Polyole, die einzeln bei Raumtemperatur fest sind, mitzuverwenden, wenn die Komponente (A) insgesamt bei Raumtemperatur flüssig ist.

Die Komponente (B) wird aus Polyisocyanaten hergestellt, z.B. aus den  
20 üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Di- und Polyisocyanaten, wie sie durch Addition von Diisocyanaten an Di-, Tri- oder Polyole oder aus Diisocyanaten durch Dimerisierung zu Urethdionen, Trimerisierung zu Isocyanuraten und mit Aminen oder Wasser zu Biureten erhalten werden. Geeignet sind insbesondere folgende Diisocyanate: Di-  
25 phenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Hexamethylenendiisocyanat.

Bevorzugte Polyisocyanate sind bei Raumtemperatur feste Polyisocyanate, z.B. das Additionsprodukt aus Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropan  
30 oder das Cyanurat aus 3 Mol Toluylendiisocyanat und insbesondere schwerlösliches, pulverförmiges, dimerisiertes Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat mit Urethdiongruppen. Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen enthalten die Polyisocyanate in Form diskreter Teilchen mit Durchmessern zwischen 0,01 bis 250, vorzugsweise  
35 bis 50µm im Polyol dispergiert, wobei Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen im allgemeinen in Mengenverhältnissen von 0,5:1 bis 1:0,5, vorzugsweise 0,8:1 bis 1:0,8 vorliegen.

Die dispergierten Polyisocyanatteilchen sind an ihrer Oberfläche desaktiviert, so daß bei Raumtemperatur keine Reaktion der Polyisocyanatteilchen  
40 mit dem Polyol eintritt.

Das Desaktivierungsmittel wird so gewählt, daß es an der Oberfläche der Polyisocyanatteilchen durch chemische oder physikalische Kräfte gebunden ist, wodurch eine Phasentrennung zwischen Polyisocyanatteilchen und Polyol bewirkt wird.

05

Für die chemische Desaktivierung werden 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,01 bis 1 Äquivalentprozent der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen mit dem Desaktivierungsmittel zur Reaktion gebracht.

- 10 Als Desaktivierungsmittel kommen z.B. Wasser, Mono- und Polyamine sowie Mono- und Polyalkohole in Frage. Besonders geeignet sind längerkettige Monoamine, z.B. Stearylamin, die zu emulgierenden Eigenschaften führen. Höhermolekulare Polyamine, z.B. Polyamidamine und endständige Hydroxylgruppen aufweisende Polymere, wie hydroxylterminierte Polybutadienöle, 15 reagieren unter Ausbildung aufgepropfter Schutzkolloide. Besonders geeignet zur Desaktivierung der Isocyanatgruppen an der Oberfläche der Polyisocyanatteilchen, d.h. zur Stabilisierung der Isocyanat/Polyol-Dispersionen sind auch Reaktionen, die auf den Isocyanaten zu Harnstoff- bzw. Polyharnstoffstrukturen führen, weil diese in den meisten Polyolen und organischen 20 Lösungsmitteln unlöslich sind. Solche Harnstoffe bzw. Polyharnstoffe bildenden Reagenzien sind Wasser und primäre oder sekundäre Amine. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die Harnstoffstrukturen bei höherer Temperatur mit weiteren Isocyanaten unter Bildung von Biuretstrukturen weiterreagieren, d.h. das Desaktivierungsmittel wird in das vernetzte System eingebaut und hinterläßt keine Inhomogenität. 25

- Weiter sind geeignet Verbindungen, die Carboxyl-, Merkaptan-, phenolische Hydroxylgruppen, Amidgruppen oder Hydrazidgruppen enthalten. Eine bevorzugte Verfahrensweise geht von pulverförmigem dimerisiertem Toluylendiisocyanat aus. Weil Isocyanat mit primären Aminen erheblich schneller reagiert als mit Polyolen, kann durch Einrühren von pulverförmigem dimerisiertem Toluylendiisocyanat in z.B. polyamidaminhaltiges Polyetherol unmittelbar eine lagerstabile Mischung erhalten werden. 30

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Bestandteile der Komponente (A) auch Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende Acrylester-, Vinylester- und/oder Diencopolymerisate mitverwendet. Zu deren Herstellung werden in der Regel Monomere verwendet, die gegen Isocyanat indifferent sind und solche, die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen enthalten bzw. nach einer anschließenden Umsetzung freisetzen, etwa durch Hydrolyse von Vinylestern oder N-Vinylcarbonsäureamiden. 40

Beispiele für geeignete Ausgangsmomere sind (Meth)acrylsäureester mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl, Decyl- oder Lauryl(meth)acrylat, Vinylester von 1 bis 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, wie Vinylformiat, -acetat, -propionat oder 05 -laurat, Vinylaromaten mit 8 bis 12 C-Atomen, wie Styrol und substituierte Styrole, Olefine mit 2 bis 20 C-Atomen, Vinylester, Allylether, Allylester, Vinylhalogenide.

Die Dienpolymerisate leiten sich vor allem von Butadien sowie ferner von 10 Isopren und zusätzlich Vinylaromaten und/oder (Meth)acrylnitril ab. Als funktionelle Comonomere eignen sich besonders Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl-, -propyl- oder -butyl(meth)acrylat, Vinylester von Hydroxycarbonsäuren, Vinyl- oder Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, jedoch auch Aminogruppen enthaltende Monomere, wie Acrylamid und Meth- 15 acrylamid.

Es ist jedoch auch möglich, Polymere, die keine gegen Isocyanat reaktive Gruppe enthalten, durch nachträgliche Umsetzung in geeigneter Weise zu modifizieren. So lassen sich Copolymerisate, die Vinylester enthalten, 20 durch (partielle) Verseifung in geeignete OH-funktionelle Polymere umwandeln. Besonders bevorzugt stellt man derartige Copolymerisate in Lösung her, wobei als Bestandteile der Komponente (A) geeignete Polyole und/oder Polymaine als Lösemittel dienen. Der Anteil derartiger Polymerer kann, bezogen auf (A), bis zu 30 Äquivalentprozent betragen.

25 Ferner können gegen Isocyanat indifferente Harze mit Erweichungspunkten bis 200°C als Tackifier in Mengen bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf (A), mitverwendet werden, die auch bei Raumtemperatur flüssig sein können. Auch Harze, die mit Isocyanaten reagieren, sind für die erfindungsgemäßen 30 Stoffmischungen verwendbar, wie Phenol-, Melamin- oder Harnstoff-Formaldehyd-Prepolymere. Deren Anteil wird in der Regel unter 30 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), gewählt, mit der Maßgabe, daß die gegen Isocyanat reaktiven Zuschläge insgesamt nicht mehr als 60 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), betragen.

35 Bevorzugte erfindungsgemäße Stoffmischungen enthalten zusätzlich Verbindungen, die die Wärmeaktivierung beschleunigen, deren Anteil, bezogen auf (B), von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, beträgt. Geeignete Aktivatoren sind z.B. Polyurethan-Katalysatoren der an sich 40 bekannten Art, z.B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylen-diamin, Pentamethyl-diethylentriamin und höhere Homologe (DE-OSen 26 24 572 und 26 24 528), 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan,

N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazin, Bis-(dimethylaminoalkohol)-  
-piperazine (DE-OS 26 36 787), N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclo-  
hexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat,  
N,N,N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin,  
05 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische  
Amidine (DE-OS 17 20 633), Bis-(dialkylamino)alkyl-ether  
(US-PS 3 330 782, DE-AS 10 30 558 und DE-OSen 18 04 361 und 26 18 280)  
sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen) aufweisende tertiäre  
Amine gemäß den DE-OSen 25 23 633 und 27 32 292). Als Katalysatoren  
10 kommen auch Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin und  
Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen, wie Aceton, Methyl-  
ethylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder  
Bisphenol, in Frage.

15 Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre  
Amine, die als Katalysator in Betracht kommen, sind z.B. Triethanolamin,  
Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin,  
N,N-Dimethyl-ethanolamin, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie  
Propylenoxid und/oder Ethylenoxid.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffmischungen erfolgt im allge-  
meinen unter Verwendung üblicher Dispergier- und Mischaggregate. Das  
Polyisocyanat wird im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb 40°C, vor-  
zugsweise bei Temperaturen zwischen 0 und 25°C im Polyol dispergiert,  
25 wobei z.B. das Polyol bereits die gesamte Menge des Desaktivierungsmit-  
tels enthalten oder das Desaktivierungsmittel kurz nach dem Dispergiervor-  
gang der Mischung zugegeben werden kann.

Die neuen Stoffmischungen sind bei 25°C im allgemeinen über 3 Monate  
30 lagerstabil, ohne daß ein Reaktivitätsverlust oder eine irreversible  
Veränderung zu beobachten ist.

Die neuartigen Haftkleber können ohne weiteres mit den üblichen, für  
Haftkleberlösungen oder -dispersionen gebräuchlichen Maschinen auf die  
35 üblichen Substrate aufgetragen werden, z.B. durch Streichen, Spritzen,  
Rakeln, Gießen oder Walzen. Ein besonderer Vorteil der neuen Haftkleber  
ist, daß keine Verdünnungsmittel verdampft werden müssen, somit nur wenig  
Energie verbraucht wird und keine weiteren Maßnahmen für Umwelt- oder  
Arbeitsschutz erforderlich sind.

40

Die Aktivierung der erfindungsgemäßen Haftkleber erfolgt bei 70 bis  
180°C, bevorzugt bei 90 bis 140°C und benötigt nur einige Sekunden bis  
einige Minuten.



Zur Beurteilung der Klebeeigenschaften von flächigen Substraten, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Haftkleber beschichtet sind, werden die Scherfestigkeit als Maß für die Kohäsion und der Rolling Ball-Test als Maß für die Oberflächenklebrigkeit durchgeführt. Für die 05 Messungen werden Folien aus Polyethylenterephthalat mit 25 g/m<sup>2</sup> der Haftkleber beschichtet. Nach der Aktivierung bei 120°C wird die Folie in 2 cm breite Streifen geschnitten und auf eine verchromte Messingplatte aufgebracht, danach lagert man 24 Stunden im Klimaraum bei 23°C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit.

10

Zur Bestimmung der Kohäsion werden 2,5 cm lange Verklebungen hergestellt und nach der Lagerung im Hängen mit einem 1 kg-Gewicht belastet. Maßstab ist die Zeit bis zum Lösen der Verklebung durch die Kraft des Gewichts.

15 Die Anfaßklebrigkeit (Tack) wird mit der Tack Rolling Ball Methode nach PSTC 6 bestimmt.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn nichts anderes vermerkt, auf das Gewicht. Die darin angegebene 20 nen OH-Zahlen wurden nach DIN 53 240, die Molgewichte dampfdruckosmotrisch in Tetrahydrofuran, Viskositäten mit einem Epprecht Viskosimeter bestimmt.

#### Beispiel 1

25

133 Teile eines Polyethertriols auf Basis von Glycerin und Propylenoxid eines Molekulargewichts von 4000, 215 Teile eines Polyethertriols auf Basis von Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid eines Molgewichts von 6500 und einem Gehalt von etwa 85 % primären OH-Gruppen und 36,5 Teile 30 eines Polyetherdiols auf Basis von Wasser und Propylenoxid eines Molgewichts von 1000 werden unter Rühren gemischt. Dann werden 0,4 Teile Dibutylzinndilaurat und 0,75 Teile Diazabiscyclooctan eingerührt. Anschließend gibt man 21 Teile (unter Urettdionbildung) dimerisiertes Toluylendiisocyanat zu, dispergiert unter starkem Rühren und fügt schließlich 35 lich 0,42 Teile eines Polyamidamins auf Basis von dimerer Leinölfettsäure und Triaminen einer Aminzahl von etwa 300 und einer Viskosität von 52 Pas bei 25°C zu. Die erhaltene Stoffmischung kann mit Vorteil als Haftkleber eingesetzt werden.

#### 40 Beispiel 2

Auf die bei Beispiel 1 angegebene Weise werden 30 Teile Polyethertriol auf Basis von Glycerin und Propylenoxid eines Molgewichts von etwa 420,

161 Teile eines Polyethertriols auf Basis von Glyzerin, Propylenoxid und Ethylenoxid eines Molgewichts von etwa 4800, 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat, 0,25 Teile Tributylamin, 17,5 Teile dimerisiertes Toluyldiisocyanat und 0,35 Teile des bei Beispiel 1 genannten Polyamidamins 05 gemischt. Die erhaltene Stoffmischung kann als Haftkleber eingesetzt werden.

#### Beispiel 3

10 Es wird wie bei Beispiel 1 verfahren, aber anstelle des dimerisierten Toluyldiisocyanats 37 Teile (über Uretidion) dimerisiertes Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt. Die erhaltene Stoffmischung ist als Haftkleber geeignet.

#### 15 Beispiel 4

Zu 7 Teilen Stoffmischung gemäß Beispiel 3 wird unmittelbar nach Fertigstellung unter Rühren 1 Teil einer Lösung von 30 Teilen eines Phenol-Kolophonium-Harzes eines Erweichungspunkts von 85°C in 50 Teilen eines Polypropylenglykolalkylphenylethers vom Molgewicht 360 (Zahlenmittel) gegeben.

#### Beispiel 5

25 Zu 3 Teilen Stoffgemisch gemäß Beispiel 3 wird 1 Teil eines bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffharzes vom Molgewicht 980 unter Rühren gegeben.

#### Prüfung der Haftkleber der Beispiele 1 bis 5:

30

Die Haftkleber werden 24 Stunden nach ihrer Herstellung mit einem Auftragsgewicht von 25 g/m<sup>2</sup> auf Polyethylenterephthalat-Folien aufgerakelt und die beschichteten Folien 5 Minuten bei 120°C gelagert.

35 Zur Ermittlung der Lagerstabilität werden die Haftkleber nach 3 Monaten Lagerung bei 30°C geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1

Beispiel 05	nach 24 Stunden		nach 3 Monaten 30°C	
	Scherfestigkeit in Stunden	Tack	Scherfestigkeit in Stunden	Tack
1	120	4-5	120	5
2	120	6	120	8
10 3	120	10	120	9
4	120	10	120	12
5	120	4	120	4

15 Scherfestigkeiten von 80 bis 100 Stunden sind als gut, längere als sehr gut zu bewerten. Ein Rolling Ball Test von etwa 10 bis 14 zeigt einen guten Tack, Werte unter 10 einen sehr guten Tack an.

Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur flüssige, lagerstabile, wärmeaktivierbare Stoffgemische aus
- 05 (A) Polyolen und/oder Polyaminen, wobei die Komponente (A) bei Raumtemperatur eine Viskosität unter 100 Pas aufweist, die OH-Zahl kleiner ist als 112 und die mittlere Funktionalität der Einsatzstoffe zwischen 1,1 und 6 liegt, und
- 10 (B) Polyisocyanaten, die in (A) dispergiert vorliegen und durch eine phasentrennende Desaktivierung an der Oberfläche der dispergierten Teilchen gegen (A) stabilisiert sind, in solcher Menge, daß 0,1 bis 2 Äquivalente des insgesamt in dem Polyisocyanat vorhandenen Isocyanats auf ein Äquivalent Hydroxyl- bzw. Aminogruppen der Komponente (A) entfallen.
- 15
2. Stoffgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 50 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), an Polyolen und/oder Poly-
- 20 aminen mit OH-Zahlen von 2,8 bis 70 verwendet werden.
3. Stoffgemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 30 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende Vinyl- und/oder Dienpolymerisate
- 25 enthalten.
4. Stoffgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf (A), gegen Isocyanat indifferente Harze mit Erweichungspunkten bis 200°C enthal-
- 30 ten.
5. Stoffgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 50 Äquivalentprozent zur Reaktion mit Isocyanat befähigte Harze mit Erweichungspunkten bis 200°C enthal-
- 35 ten, mit der Maßgabe, daß die Summe der gegen Isocyanat reaktiven Verbindungen außer (A) nicht mehr als 60 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), beträgt.
6. Stoffgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen, die die Aktivierung beschleunigen, in Anteilen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (B), enthalten.
- 40

7. Stoffgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und/oder Polyurethanpolyole verwendet werden.
- 05 8. Verwendung von Stoffmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Haftkleber.

Berichtigte Neuausgabe (dat<sup>19.6.85</sup>.....) (des) (der)

- ☒ gesamten  
☐ Titelblattes  
☐ Seite

☒ (der) Patentanmeldung 0 131 903 .....  
Dat. (45) 23.01.85. ....  
☒ (der) Patentschrift .....  
Dat. (45) .....

Die Berichtigung bezieht sich auf: Fehlenden Zusammenhang zw. Titelblatt u. anschliessendem Text

Amended edition (dated 19.6.85) of

- ☒ entire  
☐ title page  
☐ page(s)

☒ (of) patent application 0 131 903 .....  
" dat. (45) 23.01.85. ....  
☒ (of) patent specification .....  
dat. (45) .....

The amendment refers to: facts given on title page having no connection with following text

Nouvelle édition corrigée (datée du 19.6.85) de

- ☒ la totalité  
☐ la page de garde  
☐ la (les) page(s)

☒ de la demande 0 131 903 .....  
dat. (45) 23.01.85. ....  
☒ du fascicule de brevet .....  
dat. (45) .....

La correction porte sur: le text qui suit n'a pas de rapport avec la page de garde

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

01 31 903  
A2

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84108130.0

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C 08 G 18/48  
C 08 G 18/42, C 08 G 18/69  
C 08 L 75/04, C 09 J 3/16

(22) Anmeldetag: 11.07.84

(30) Priorität: 16.07.83 DE 3325735

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.01.85 Patentblatt 85/4

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Blum, Rainer  
Bannwasserstrasse 58  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Buensch, Hellmut, Dr.  
Panoramastrasse 81  
D-6906 Leimen(DE)

(72) Erfinder: Druschke, Wolfgang, Dr.  
Berliner Strasse 28  
D-6716 Dirmstein(DE)

(72) Erfinder: Mueller, Helmut  
Leipziger Strasse 58  
D-6750 Kaiserlautern(DE)

(54) Bei Raumtemperatur flüssige, lagerstabile, wärmeaktivierbare Stoffgemische aus Polyolen und/oder Polyaminen und Polyisocyanaten für Polyurethan-Haftkleber.

(57) Bei Raumtemperatur flüssige, lagerstabile, wärmeaktivierbare Stoffgemische aus

(A) Polyolen und/oder Polyaminen, wobei die Komponente (A) bei Raumtemperatur eine Viskosität unter 100 Pas aufweist, die OH-Zahl kleiner ist als 112 und die mittlere Funktionalität der Einsatzstoffe zwischen 1,1 und 6 liegt, und

(B) Polyisocyanaten, die in (A) dispergiert vorliegen und durch eine phasentrennende Desaktivierung an der Oberfläche der dispergierten Teilchen gegen (A) stabilisiert sind, in solcher Menge, daß 0,1 bis 2 Äquivalente des insgesamt in dem Polyisocyanat vorhandenen Isocyanats auf ein Äquivalent Hydroxyl- bzw. Aminogruppen der Komponente (A) entfallen,

sind besonders für Haftkleber geeignet.

EP 0 131 903 A2

Bei Raumtemperatur flüssige, lagerstabile, wärmeaktivierbare Stoffgemische aus Polyolen und/oder Polyaminen und Polyisocyanaten für Polyurethan-Haftkleber

---

- 05 Die Erfindung betrifft bei Raumtemperatur flüssige, selbstvernetzende Haftklebemassen aus Polyisocyanaten und mit Isocyanaten reaktionsfähigen Stoffen, wobei die Isocyanate an der Oberfläche deaktiviert sind und die innere Phase eine Dispersion bildet.

- 10 Haftkleber werden in steigender Menge zur Herstellung selbstklebender Artikel, wie Etiketten, Klebebänder und Dekor- oder Schutzfolien, eingesetzt.

- Die hierfür verwendeten Haftklebemassen müssen bestimmte Eigenschaften haben: Haben einer guten Oberflächenklebrigkeit soll die Beschichtung eine möglichst hohe Kohäsion sowie eine gute Adhäsion zu Substraten wie Metall, Glas, Papier, Pappe, Kunststoffen, wie Polyethylen, Polypropylen, Polyester und Polyvinylchlorid aufweisen. Eine gute Beständigkeit gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit, ferner eine gute Oberflächenklebrigkeit auch bei tiefen Temperaturen bis etwa 0°C und eine auch bei erhöhter Temperatur bis etwa 50°C befriedigende Kohäsion der Beschichtung sind wichtige Kriterien für Haftkleber.

- Haftkleber werden bisher als wässrige Dispersionen, als Lösungen bzw. 25 nichtwässrige Dispersionen, als Schmelzhaftkleber oder als mit energiereicher Strahlung vernetzende Haftklebemassen angeboten. Dispersionen und Lösungen haben den Nachteil, daß große Mengen Lösungs- bzw. Dispergiermittel notwendig sind, die nach dem Auftragen verdampft werden müssen.

- 30 Die Verwendung organischer Lösungsmittel macht kostspielige Lösemittelrückgewinnungsanlagen erforderlich. Schmelzhaftkleber müssen bei verhältnismäßig hohen Temperaturen geschmolzen und aufgetragen werden, dafür sind, ebenso wie für die strahlungshärtende Systeme, relativ komplizierte und teure Apparate notwendig.

35

- Es ist prinzipiell bekannt, Polyurethane als Haftklebemassen einzusetzen, z.B. aus den DE-OSen 1 904 102, 2 002 457, 2 340 040 und 2 328 430. Dabei werden Polyole und thermoplastische, klebrigmachende Harze mit Polyisocyanaten als Vernetzer zur Reaktion gebracht. Nachteilig ist die geringe 40 Lagerstabilität der fertigen Gemische. Sie beträgt in der Regel nur wenige Stunden. Weitere Nachteile sind die Notwendigkeit getrennter Zubereitung und Lagerung, Schwierigkeiten beim genauen Dosieren und guten



Mischen vor dem Auftragen und die Gefahr der Verstopfung der Misch- und Auftragsgeräte durch frühzeitige Reaktion.

Eine andere bekannte Methode zur Herstellung lagerbeständiger Polyisocyanatmassen geht von unvernetzten sogenannten Präpolymeren aus, die nur wenig freies Isocyanat enthalten, wobei als Vernetzungsmittel die Luftfeuchtigkeit dient.

Nachteilig ist in diesem Falle, daß die Härtung von der Oberfläche aus nur langsam in die Tiefe der Beschichtung vordringt und die Endeigenschaften erst nach längerer Lagerung erreicht werden. Ein weiterer erheblicher Nachteil der Möglichkeit, Isocyanate als selbstvernetzende Haftkleber und andere Präpolymere als fremdvernetzbare Haftkleber zu verwenden, sind die hohen Viskositäten dieser Stoffe, die bedingen, daß sie als Lösungen oder Dispersionen eingesetzt werden müssen (vgl. z.B. US PS 3 437 622), wodurch ein aufwendiges Abdampfen der Löse- bzw. Dispergiermittel erforderlich wird.

Stabile Systeme lassen sich auch formulieren, wenn die Polyisocyanate zunächst mit einem monofunktionellen Reaktionspartner umgesetzt werden. Die erhaltenen Addukte werden als verkappte oder blockierte Isocyanate bezeichnet, wenn sie weniger thermostabil sind als die Produkte der später beabsichtigten Vernetzungsreaktion. Unter Hitzeeinwirkung wird das Verkappungsmittel abgespalten und das Polyisocyanat geht unter Vernetzung die thermostabilere Bindung ein.

Dieses Prinzip wird z.B. gemäß der DE-OS 24 36 873 für Haftkleber genutzt. Diese zeigen jedoch keine befriedigende Lagerstabilität, auch sind die daraus hergestellten Filme nicht stabil, da die Klebekraft schon nach einigen Tagen beträchtlich absinkt.

Es besteht deshalb ein Bedürfnis nach bei Raumtemperatur lagerstabilen, niederviskosen, flüssigen im wesentlichen lösemittelfreien, wärmeaktivierbaren Isocyanatsystemen.

35

In der DE-AS 15 70 548 und der DE-OS 28 42 805 werden bei über 100°C bzw. bei über 130°C schmelzende Polyisocyanate beschrieben, die mit speziellen Polyolen lagerstabile Kombinationen ergeben, die sich unter Erwärmung zu Beschichtungen für Gewebe bzw. Gewebeschläuche aushärten lassen. Um aber gute Lagerstabilität zu erreichen, ist man bei diesem Verfahren auf eine sehr enge Auswahl spezieller Polyole angewiesen, und die Produkte sind daher für eine Reihe von Anwendungen gar nicht geeignet.

40

Aus der DE-OS 31 12 054 sind schließlich über 3 Monate lagerstabile, hitzehärtbare, flüssige bis pastenförmige Einkomponenten-Polyurethan-Systeme für harte, abriebfeste Überzüge, speziell für den Automobilunterbodenschutz bekannt, bei denen die Polyisocyanate in Form diskreter  
05 Teilchen, die an ihrer Oberfläche desaktiviert sind, im Polyol dispergiert vorliegen. Die Desaktivierung soll sich auf 0,5 bis 20 Äquivalentprozent der insgesamt vorhandenen Polyisocyanatgruppen erstrecken und kann z.B. mit Wasser oder Aminen erfolgen. Wenngleich diese Einkomponenten-Polyurethansysteme für Verklebungen in Frage kommen, so sind sie doch  
10 nicht als Haftkleber geeignet, da sie zu harten, tackfreien Polyurethanen härten.

Gegenstand der Erfindung sind bei Raumtemperatur flüssige, lagerstabile, wärmeaktivierbare Stoffgemische aus

15

(A) Polyolen und/oder Polyaminen, wobei die Komponente (A) bei Raumtemperatur eine Viskosität unter 100 Pas aufweist, die OH-Zahl kleiner ist als 112 und die mittlere Funktionalität der Einsatzstoffe zwischen 1,1 und 6 liegt, und

20

(B) Polyisocyanaten, die in (A) dispergiert vorliegen und durch eine phasentrennende Desaktivierung an der Oberfläche der dispergierten Teilchen gegen (A) stabilisiert sind, in solcher Menge, daß 0,1 bis 2 Äquivalente des insgesamt in dem Polyisocyanat vorhandenen Isocyanats auf ein Äquivalent Hydroxyl- bzw. Aminogruppen der Komponente (A) entfallen.

25

Zusätzlich können die Stoffgemische Polyole und/oder Polyamine mit Äquivalentgewichten von 800 bis 20 000, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen  
30 enthaltende Vinyl-, Acrylester- oder Dien-Polymerisate, mit Isocyanaten reaktive oder nicht reaktive Harze sowie Verbindungen, die die Wärmeaktivierung beschleunigen, enthalten.

Die neuen Stoffmischungen enthalten das Polyisocyanat in Form von diskreten  
35 Teilchen mit Teilchendurchmessern zwischen 0,01 und 250µm in der Komponente A dispergiert, mit der Maßgabe, daß diese Teilchen an ihrer Oberfläche desaktiviert sind und das System dadurch stabil gehalten wird. Für die Desaktivierung wird im allgemeinen nur ein relativ geringer Teil der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen, nämlich 0,01 - 20 Äquivalent-  
40 prozent, verbraucht und die Vernetzung des Systems wird im wesentlichen durch die dann noch vorhandenen freien Isocyanatgruppen bewirkt.

Bei der Wärmeaktivierung wird die Phasentrennung durch Löse- oder Schmelzvorgänge aufgehoben, so daß die Vernetzung stattfinden kann. Zur Modifizierung der für die Verarbeitung und Anwendung wichtigen Eigenschaften sind gegebenenfalls Zusätze von Schutzkolloiden, Katalysatoren, untergeordneten Mengen indifferenten und reaktiven Löse- und/oder Verdünnungsmittel, Viskositätsreglern, Thixotropierungsmitteln, den Reaktionsverlauf sowie den Aufbau der bei der Reaktion zu bildenden Polyurethane steuern, in der Polyurethanchemie an sich bekannten Zusätzen, wie Kettenabbrechern, Kettenverlängerern, Vernetzern, Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, löslichen Farbstoffen, Tackifiern, Lichtstabilisatoren, Alterungsschutzmitteln und/oder Geruchsstoffen zweckmäßig.

Bei der Herstellung der Stoffmischungen wird das Polyisocyanat vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb 60°C dispergiert und das Desaktivierungsmittel entweder schon der flüssigen Phase zugesetzt oder der Dispersion des Polyisocyanats im Polyol zumindest teilweise nachträglich zugefügt.

Bei der Herstellung der neuen Stoffgemische ist es von Vorteil, die Desaktivierung der Polyisocyanatteilchen in einem separaten Verfahrensschritt vor der Dispergierung vorzunehmen und die so stabilisierten Polyisocyanate in den übrigen Bestandteilen zu dispergieren. Die oben angegebenen Zusätze können dabei ganz oder in Teilen den Ansätzen vor oder nach der Dispergierung zugefügt werden. Die Reihenfolge des Zusammengebens der Bestandteile der Haftkleber ist nicht kritisch und wird meist durch fertigungstechnische Gegebenheiten beeinflusst.

Die Komponente (A) der neuen Stoffmischungen besteht aus im allgemeinen bei Raumtemperatur flüssigen Polyolen und/oder Polyaminen, deren Viskosität bei Raumtemperatur unter 100 Pas, deren OH-Zahl unter 112 und deren mittlere Funktionalität zwischen 1,1 und 6 liegt. Sie können z.B. aus der Gruppe Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyamide, Polyetherurethane, Polyetherester, Polyesterurethane gewählt werden. Bevorzugt verwendet man Polyole mit Ether-, Ester- und/oder Urethangruppen, insbesondere Di- und Triole mit Äquivalentgewichten über 1000. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, zum Überwiegenden Teil, d.h. etwa mehr als 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 90 Gew.-% Di- und/oder Triole mit Äquivalentgewichten über 1000 und zusätzlich noch bis zu etwa 20 Gew.-%, bevorzugt unter 10 Gew.-% niedermolekulare Di- und/oder Polyole zu verwenden.

40

Polyole bzw. Polyolgemische mit OH-Zahlen über 112 führen zu Stoffmischungen, deren Tack für eine Verwendung als Haftkleber praktisch nicht ausreicht. Ebenso richtet sich der Anteil an niedermolekularen Di- oder

Polyolen nach deren Äquivalentgewicht. Verwendet man Polyole mit sehr geringen Äquivalentgewichten, wie Ethylen- oder Propylenglykol, Butandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit oder auch Wasser, so ist nur mit entsprechend den Äquivalentgewichten kleinen Anteilen ein Haftkleber herstellbar, da sonst die Härte der Produkte nach der Wärmeaktivierung zu groß und die Oberflächenklebrigkeit zu gering wird. Ferner ist es möglich, in gewissem Umfang, d.h. bis etwa 30 Äquivalentprozent, monofunktionelle Verbindungen mitzuverwenden. In der Regel ist dies jedoch nicht notwendig. Bevorzugt setzt man Polyole bzw. Polyolgemische einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 4, insbesondere von 1,5 bis 3 ein.

Vorzugsweise weist die Komponente (A) eine Viskosität von nur bis 20 Pas auf. Bei Viskositäten oberhalb 100 Pas ist es schwierig, eine gleichmäßige Beschichtung zu erzielen. Es ist auch möglich, Polyole, die einzeln bei Raumtemperatur fest sind, mitzuverwenden, wenn die Komponente (A) insgesamt bei Raumtemperatur flüssig ist.

Die Komponente (B) wird aus Polyisocyanaten hergestellt, z.B. aus den üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Di- und Polyisocyanaten, wie sie durch Addition von Diisocyanaten an Di-, Tri- oder Polyole oder aus Diisocyanaten durch Dimerisierung zu Urethdionen, Trimerisierung zu Isocyanuraten und mit Aminen oder Wasser zu Biureten erhalten werden. Geeignet sind insbesondere folgende Diisocyanate: Diphenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat.

Bevorzugte Polyisocyanate sind bei Raumtemperatur feste Polyisocyanate, z.B. das Additionsprodukt aus Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropan oder das Cyanurat aus 3 Mol Toluylendiisocyanat und insbesondere schwerlösliches, pulverförmiges, dimerisiertes Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat mit Urethdiongruppen. Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen enthalten die Polyisocyanate in Form diskreter Teilchen mit Durchmessern zwischen 0,01 bis 250, vorzugsweise 1 bis 50 µm im Polyol dispergiert, wobei Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen im allgemeinen in Mengenverhältnissen von 0,5:1 bis 1:0,5, vorzugsweise 0,8:1 bis 1:0,8 vorliegen.

Die dispergierten Polyisocyanatteilchen sind an ihrer Oberfläche desaktiviert, so daß bei Raumtemperatur keine Reaktion der Polyisocyanatteilchen mit dem Polyol eintritt.

Das Desaktivierungsmittel wird so gewählt, daß es an der Oberfläche der Polyisocyanatteilchen durch chemische oder physikalische Kräfte gebunden ist, wodurch eine Phasentrennung zwischen Polyisocyanatteilchen und Polyol bewirkt wird.

05

Für die chemische Desaktivierung werden 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,01 bis 1 Äquivalentprozent der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen mit dem Desaktivierungsmittel zur Reaktion gebracht.

- 10 Als Desaktivierungsmittel kommen z.B. Wasser, Mono- und Polyamine sowie Mono- und Polyalkohole in Frage. Besonders geeignet sind längerkettige Monoamine, z.B. Stearylamin, die zu emulgierenden Eigenschaften führen. Höhermolekulare Polyamine, z.B. Polyamidamine und endständige Hydroxylgruppen aufweisende Polymere, wie hydroxylterminierte Polybutadienöle, 15 reagieren unter Ausbildung aufgepöpfter Schutzkolloide. Besonders geeignet zur Desaktivierung der Isocyanatgruppen an der Oberfläche der Polyisocyanatteilchen, d.h. zur Stabilisierung der Isocyanat/Polyol-Dispersionen sind auch Reaktionen, die auf den Isocyanaten zu Harnstoff- bzw. Polyharnstoffstrukturen führen, weil diese in den meisten Polyolen und organischen 20 Lösungsmitteln unlöslich sind. Solche Harnstoffe bzw. Polyharnstoffe bildenden Reagenzien sind Wasser und primäre oder sekundäre Amine. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die Harnstoffstrukturen bei höherer Temperatur mit weiteren Isocyanaten unter Bildung von Biuretstrukturen weiterreagieren, d.h. das Desaktivierungsmittel wird in das ver- 25 netzte System eingebaut und hinterläßt keine Inhomogenität.

Weiter sind geeignet Verbindungen, die Carboxyl-, Merkaptan-, phenolische Hydroxylgruppen, Amidgruppen oder Hydrazidgruppen enthalten. Eine bevorzugte Verfahrensweise geht von pulverförmigem dimerisiertem Toluylendiisocyanat aus. Weil Isocyanat mit primären Aminen erheblich schneller reagiert als mit Polyolen, kann durch Einrühren von pulverförmigem dimerisiertem Toluylendiisocyanat in z.B. polyamidaminhaltiges Polyetherol unmittelbar eine lagerstabile Mischung erhalten werden.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Bestandteile der Komponente (A) auch Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende Acrylester-, Vinylester- und/oder Diencopolymerisate mitverwendet. Zu deren Herstellung werden in der Regel Monomere verwendet, die gegen Isocyanat indifferent sind und solche, die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen 40 und/oder Hydroxylgruppen enthalten bzw. nach einer anschließenden Umsetzung freisetzen, etwa durch Hydrolyse von Vinylestern oder N-Vinylcarbonsäureamiden.

Beispiele für geeignete Ausgangsmomere sind (Meth)acrylsäureester mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl- oder Lauryl(meth)acrylat, Vinylester von 1 bis 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, wie Vinylformiat, -acetat, -propionat oder 05 -laurat, Vinylaromaten mit 8 bis 12 C-Atomen, wie Styrol und substituierte Styrole, Olefine mit 2 bis 20 C-Atomen, Vinylester, Allylether, Allylester, Vinylhalogenide.

Die Dienpolymerisate leiten sich vor allem von Butadien sowie ferner von 10 Isopren und zusätzlich Vinylaromaten und/oder (Meth)acrylnitril ab. Als funktionelle Comonomere eignen sich besonders Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl-, -propyl- oder -butyl(meth)acrylat, Vinylester von Hydroxycarbonsäuren, Vinyl- oder Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, jedoch auch Aminogruppen enthaltende Monomere, wie Acrylamid und Meth- 15 acrylamid.

Es ist jedoch auch möglich, Polymere, die keine gegen Isocyanat reaktive Gruppe enthalten, durch nachträgliche Umsetzung in geeigneter Weise zu modifizieren. So lassen sich Copolymerisate, die Vinylester enthalten, 20 durch (partielle) Verseifung in geeignete OH-funktionelle Polymere umwandeln. Besonders bevorzugt stellt man derartige Copolymerisate in Lösung her, wobei als Bestandteile der Komponente (A) geeignete Polyole und/oder Polymaine als Lösemittel dienen. Der Anteil derartiger Polymerer kann, bezogen auf (A), bis zu 30 Äquivalentprozent betragen.

25 Ferner können gegen Isocyanat indifferente Harze mit Erweichungspunkten bis 200°C als Tackifier in Mengen bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf (A), mitverwendet werden, die auch bei Raumtemperatur flüssig sein können. Auch Harze, die mit Isocyanaten reagieren, sind für die erfindungsgemäßen 30 Stoffmischungen verwendbar, wie Phenol-, Melamin- oder Harnstoff-Formaldehyd-Prepolymere. Deren Anteil wird in der Regel unter 30 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), gewählt, mit der Maßgabe, daß die gegen Isocyanat reaktiven Zuschläge insgesamt nicht mehr als 60 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), betragen.

35 Bevorzugte erfindungsgemäße Stoffmischungen enthalten zusätzlich Verbindungen, die die Wärmeaktivierung beschleunigen, deren Anteil, bezogen auf (B), von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, beträgt. Geeignete Aktivatoren sind z.B. Polyurethan-Katalysatoren der an sich bekannten Art, z.E. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, 40 N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylen-diamin, Pentamethyl-diethylentriamin und höhere Homologe (DE-OSen 26 24 572 und 26 24 528), 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan,

N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazin, Bis-((dimethylaminoalkohol)-  
-piperazine (DE-OS 26 36 787), N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclo-  
hexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat,  
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-8-phenylethylamin,  
05 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische  
Amidine (DE-OS 17 20 633), Bis-(diethylamino)alkyl-ether  
(US-PS 3 330 782, DE-AS 10 30 558 und DE-OSen 18 04 361 und 26 13 280)  
sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen) aufweisende tertiäre  
Amine gemäß den DE-OSen 25 23 633 und 27 32 252). Als Katalysatoren  
10 kommen auch Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin und  
Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen, wie Aceton, Methyl-  
ethylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder  
Bisphenol, in Frage.

15 Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre  
Amine, die als Katalysator in Betracht kommen, sind z.B. Triethanolamin,  
Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin,  
N,N-Dimethyl-ethanolamin, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie  
Propylenoxid und/oder Ethylenoxid.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffmischungen erfolgt im allge-  
meinen unter Verwendung üblicher Dispergier- und Mischaggregate. Das  
Polyisocyanat wird im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb 40°C, vor-  
zugsweise bei Temperaturen zwischen 0 und 25°C im Polyol dispergiert,  
25 wobei z.B. das Polyol bereits die gesamte Menge des Desaktivierungsmit-  
tels enthalten oder das Desaktivierungsmittel kurz nach dem Dispergiervor-  
gang der Mischung zugegeben werden kann.

Die neuen Stoffmischungen sind bei 25°C im allgemeinen über 3 Monate  
30 lagerstabil, ohne daß ein Reaktivitätsverlust oder eine irreversible  
Veränderung zu beobachten ist.

Die neuartigen Haftkleber können ohne weiteres mit den üblichen, für  
Haftkleberlösungen oder -dispersionen gebräuchlichen Maschinen auf die  
35 üblichen Substrate aufgetragen werden, z.B. durch Streichen, Spritzen,  
Rakeln, Gießen oder Walzen. Ein besonderer Vorteil der neuen Haftkleber  
ist, daß keine Verdünnungsmittel verdampft werden müssen, somit nur wenig  
Energie verbraucht wird und keine weiteren Maßnahmen für Umwelt- oder  
Arbeitsschutz erforderlich sind.

40

Die Aktivierung der erfindungsgemäßen Haftkleber erfolgt bei 70 bis  
180°C, bevorzugt bei 90 bis 140°C und benötigt nur einige Sekunden bis  
einige Minuten.

Zur Beurteilung der Klebeeigenschaften von flächigen Substraten, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Haftkleber beschichtet sind, werden die Scherfestigkeit als Maß für die Kohäsion und der Rolling Ball-Test als Maß für die Oberflächenklebrigkeit durchgeführt. Für die  
05 Messungen werden Folien aus Polyethylenterephthalat mit  $25 \text{ g/m}^2$  der Haftkleber beschichtet. Nach der Aktivierung bei  $120^\circ\text{C}$  wird die Folie in 2 cm breite Streifen geschnitten und auf eine verchromte Messingplatte aufgebracht, danach lagert man 24 Stunden im Klimaraum bei  $23^\circ\text{C}$  und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit.

10

Zur Bestimmung der Kohäsion werden 2,5 cm lange Verklebungen hergestellt und nach der Lagerung im Hängen mit einem 1 kg-Gewicht belastet. Maßstab ist die Zeit bis zum Lösen der Verklebung durch die Kraft des Gewichts.

15 Die Anfaßklebrigkeit (Tack) wird mit der Tack Rolling Ball Methode nach PSTC 6 bestimmt.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn nichts anderes vermerkt, auf das Gewicht. Die darin angegebe-  
20 nen OH-Zahlen wurden nach DIN 53 240, die Molgewichte dampfdruckosmometrisch in Tetrahydrofuran, Viskositäten mit einem Epprecht Viskosimeter bestimmt.

#### Beispiel 1

25

133 Teile eines Polyethertriols auf Basis von Glycerin und Propylenoxid eines Molekulargewichts von 4000, 215 Teile eines Polyethertriols auf Basis von Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid eines Molgewichts von 6500 und einem Gehalt von etwa 85 % primären OH-Gruppen und 36,5 Teile  
30 eines Polyetherdiols auf Basis von Wasser und Propylenoxid eines Molgewichts von 1000 werden unter Rühren gemischt. Dann werden 0,4 Teile Dibutylzinndilaurat und 0,75 Teile Diazabiscyclooctan eingebracht. Anschließend gibt man 21 Teile (unter Uretidionbildung) dimerisiertes Toluylendiisocyanat zu, dispergiert unter starkem Rühren und fügt schließlich  
35 0,42 Teile eines Polyamidamins auf Basis von dimerer Leinölfettsäure und Triaminen einer Aminzahl von etwa 300 und einer Viskosität von 52 Pas bei  $25^\circ\text{C}$  zu. Die erhaltene Stoffmischung kann mit Vorteil als Haftkleber eingesetzt werden.

#### 40 Beispiel 2

Auf die bei Beispiel 1 angegebene Weise werden 30 Teile Polyethertriol auf Basis von Glycerin und Propylenoxid eines Molgewichts von etwa 420,



161 Teile eines Polyethertriols auf Basis von Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid eines Molekulargewichts von etwa 4800, 0,2 Teile Dibutylzinn-dilaurat, 0,25 Teile Tributylamin, 17,5 Teile dimerisiertes Toluyldiisocyanat und 0,35 Teile des bei Beispiel 1 genannten Polyamidamins 05 gemischt. Die erhaltene Stoffmischung kann als Haftkleber eingesetzt werden.

### Beispiel 3

10 Es wird wie bei Beispiel 1 verfahren, aber anstelle des dimerisierten Toluyldiisocyanats 37 Teile (über Uretdion) dimerisiertes Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt. Die erhaltene Stoffmischung ist als Haftkleber geeignet.

### 15 Beispiel 4

Zu 7 Teilen Stoffmischung gemäß Beispiel 3 wird unmittelbar nach Fertigstellung unter Rühren 1 Teil einer Lösung von 50 Teilen eines Phenol-Kolophonium-Harzes eines Erweichungspunkts von 85°C in 50 Teilen eines Polypropylen glykolalkylphenylethers vom Molekulargewicht 360 (Zahlenmittel) gegeben.

### Beispiel 5

25 Zu 3 Teilen Stoffgemisch gemäß Beispiel 3 wird 1 Teil eines bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffharzes vom Molekulargewicht 980 unter Rühren gegeben.

### Prüfung der Haftkleber der Beispiele 1 bis 5:

30

Die Haftkleber werden 24 Stunden nach ihrer Herstellung mit einem Auftragsgewicht von 25 g/m<sup>2</sup> auf Polyethylenterephthalat-Folien aufgetragen und die beschichteten Folien 5 Minuten bei 120°C gelagert.

35 Zur Ermittlung der Lagerstabilität werden die Haftkleber nach 3 Monaten Lagerung bei 30°C geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1

05	Beispiel	nach 24 Stunden		nach 3 Monaten 30°C	
		Scherfestigkeit in Stunden	Tack	Scherfestigkeit in Stunden	Tack
	1	120	4-5	120	5
	2	120	6	120	8
10	3	120	10	120	9
	4	120	10	120	12
	5	120	4	120	4

15 Scherfestigkeiten von 80 bis 100 Stunden sind als gut, längere als sehr gut zu bewerten. Ein Rolling Ball Test von etwa 10 bis 14 zeigt einen guten Tack, Werte unter 10 einen sehr guten Tack an.

Patentansprüche

- 05 1. Bei Raumtemperatur flüssige, lagerstabile, wärmeaktivierbare Stoffgemische aus
- (A) Polyolen und/oder Polyaminen, wobei die Komponente (A) bei Raumtemperatur eine Viskosität unter 100 Pas aufweist, die OH-Zahl kleiner ist als 112 und die mittlere Funktionalität der Einsatzstoffe zwischen 1,1 und 6 liegt, und
- 10 (B) Polyisocyanaten, die in (A) dispergiert vorliegen und durch eine phasentrennende Desaktivierung an der Oberfläche der dispergierten Teilchen gegen (A) stabilisiert sind, in solcher Menge, daß 0,1 bis 2 Äquivalente des insgesamt in dem Polyisocyanat vorhandenen Isocyanats auf ein Äquivalent Hydroxyl- bzw. Aminogruppen der Komponente (A) entfallen.
- 15 2. Stoffgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 50 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), an Polyolen und/oder Polyaminen mit OH-Zahlen von 2,8 bis 70 verwendet werden.
- 20 3. Stoffgemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 30 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende Vinyl- und/oder Dienpolymerisate enthalten.
- 25 4. Stoffgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf (A), gegen Isocyanat indifferente Harze mit Erweichungspunkten bis 200°C enthalten.
- 30 5. Stoffgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 50 Äquivalentprozent zur Reaktion mit Isocyanat befähigte Harze mit Erweichungspunkten bis 200°C enthalten, mit der Maßgabe, daß die Summe der gegen Isocyanat reaktiven Verbindungen außer (A) nicht mehr als 60 Äquivalentprozent, bezogen auf (A), beträgt.
- 35 6. Stoffgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen, die die Aktivierung beschleunigen, in Anteilen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (B), enthalten.
- 40

7. Stoffgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und/oder Polyurethanpolyole verwendet werden.
- 05 8. Verwendung von Stoffmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Haftkleber.